

UNIVERSITÉ DE LIÈGE
Faculté des Sciences
Département de Géologie
Laboratoire de Minéralogie

Les iguanodons de Bernissart : leur évolution diagénétique et les processus de dégradation



Leduc Thierry
Licencié en Sciences Zoologiques

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur en Sciences
Le 25 septembre 2012

Résumé

Une trentaine de squelettes complets et articulés d'*Iguanodon* ont été découverts à Bernissart en 1878. Cette collection unique au monde est conservée à l'IRSNB. Les ossements exhumés ont fait l'objet de divers traitements physiques et chimiques pour les préserver de leur dégradation. Ces ossements n'ont pas fait l'objet d'analyses minéralogiques détaillées permettant de comprendre ni les mécanismes diagénétiques mis en jeu ni de comprendre les mécanismes spécifiques de leur altération. Ce travail a donc pour but de combler ce manque. Il intègre des approches pétrographiques (MOP, MEB), minéralogiques (DRX, Spectroscopie Raman) et chimiques (EDS, fluorescence X, Microsonde électronique). Par ces méthodes, 30 minéraux différents ont été identifiés.

La diagenèse des ossements de Bernissart est le résultat de mécanismes physiques, chimiques et biologiques complexes modifiant les propriétés chimiques et structurelles originelles d'un matériau à composante organique. Elle inclut la dégradation de la matière organique, la dissolution et la recristallisation de l'apatite matricielle, son enrichissement en éléments en traces, la précipitation de nouvelles phases minérales dans les cavités osseuses (perminéralisation) et les mécanismes de fracturation. Un schéma est proposé positionnant dans une échelle de temps relative les minéraux formés lors de 3 étapes diagénétiques successives et des processus de dégradation enclenchés à la suite de l'exhumation des ossements.

Pendant l'enfouissement, la recristallisation a pris place de manière variable : l'hydroxylapatite carbonatée faiblement cristallisée (phase inorganique de l'os frais) est remplacée par une fluorapatite carbonatée mieux cristallisée. Tandis que certains minéraux se sont infiltrés dans les ossements pendant le remplissage des cavités par de l'argile (quartz et phyllosilicates), d'autres sont authigéniques et se sont déposés dans l'os pendant l'enfouissement (pyrite, barytine, célestine, sphalérite, (hydro)oxydes de fer, apatite authigénique, sulfate de calcium et vivianite). La pyrite est le minéral le plus abondant dans les ossements d'*Iguanodon*. Elle se présente sous plusieurs morphologies (cristaux, framboïdes, bâtonnets, structures fibroradiaires, enduits microcristallins...). Quatre types de pyrite ont été déterminés en fonction de la phase diagénétique pendant laquelle ils se sont formés et de l'origine du fer et du soufre qui les composent. La barytine est la seconde phase la plus abondante. Lorsque les deux minéraux sont présents ensemble, la pyrite s'est toujours formée la première. La distribution de ces minéraux au sein des ossements est plus contrôlée par des micromilieus que par une structure particulière de l'os.

Depuis leur découverte, les ossements d'*Iguanodon* ont reçu des traitements de différentes natures pour assurer leur conservation. Cela n'a pourtant pas empêché l'altération de la pyrite et la formation de 16 minéraux secondaires différents. Les sulfates ferreux hydratés (szomolnokite et rozénite) sont de loin les plus abondants et sont présents dans presque tous les échantillons sulfatés. La dégradation de l'argile wealdienne infiltrée ou adhérent aux ossements par l'acide libéré lors des réactions d'oxydation de la pyrite a induit la cristallisation d'autres sulfates comme la tschermigite, la natrojarosite et l'halotrichite. Le gypse, l'anhydrite, le(s) phosphate(s) de fer et la diadochite sont le résultat de la dissolution de l'apatite osseuse.

Les variations d'humidité relative dans les collections et dans les salles d'exposition sont responsables de la poursuite de la dégradation des ossements (sulfatation des sulfures résiduels ; fracturation par dilatation/contraction). L'humidité relative, conjuguée aux variations de température sont les paramètres à contrôler pour une meilleure conservation de ces précieux fossiles. Les techniques mettant en œuvre certains produits chimiques proposés dans la littérature ne sont applicables qu'à certains objets de taille limitée.

Mots clés : *Iguanodon*, diagenèse, oxydation, pyrite, sulfate, fracturation, conservation.

Abstract

About thirty complete articulated skeletons of iguanodons have been excavated from Bernissart. This unique collection is conserved at the RBINS. The bones excavated were the object of diverse physical and chemical treatments to protect them from their degradation. These bones were not the object of detailed mineralogical analyses allowing to understand either diagenetic mechanisms involved or to understand the specific mechanisms of their change. This work thus aims at filling this lack. It integrates petrographic (POM, SEM), mineralogical (DRX, Raman Spectroscopy) and chemical (EDS, X-ray fluorescence, microprobe) techniques. By these methods, 30 different minerals were identified.

The diagenesis of *Iguanodon* bones is the result of cumulative physical, chemical and biological processes that will modify the original chemical and/or structural properties of this organic object. Bone diagenesis is a complex process that includes the degradation of organic matter, the dissolution and recrystallization of bone apatite, the enrichment in trace elements, the precipitation of new minerals in the bone cavities (permineralisation), the fracturation process. A plan is proposed positioning in a relative timescale minerals formed during 3 diagenetic stages and the degradation processes engaged following the bones exhumation.

During burial variable recrystallisation took place: the slightly crystallized carbonated hydroxylapatite (the mineral phase of fresh bone tissue) was replaced by well crystallized carbonated fluorapatite currently present in the *Iguanodon* bones. Whereas some minerals infiltrated in the bone during cavity filling by the sediment (“mainly” quartz, “argillaceous” phyllosilicates), others are authigenic and precipitated in the cavities during burial (pyrite, barite, sphalerite, celestine, iron oxyhydroxides, authigenic apatite, calcium sulfate and to a lesser extent vivianite). Pyrite is the most abundant authigenic mineral in the *Iguanodon* fossil bones. It occurs in different morphologies (crystals, framboids, sticks, fibroradial structure, thin coating...). Four kind of pyrite were determined according to the diagenesis phase during which they were formed and the source of iron and sulfur. Besides pyrite barite is the second most abundant phase. When both minerals are present pyrite has been formed first. The distribution of these minerals within bones is more controlled by micro-environments than by particular structure of the bone.

Since their discovery the *Iguanodon* fossil bones were treated for conservation in several ways. This however did not prevent the alteration of pyrite into an assemblage of 16 different secondary minerals. The ferrous sulfates (szomolnokite and rozenite) are the most abundant of these minerals and can be found in nearly all samples sulfatized. Other sulfates were formed as the result of alteration of the wealdian shale by acid produced by pyrite oxidation: *e.g.* tschermigite, natrojarosite and halotrichite. Gypsum, anhydrite, iron phosphate and diadochite are the result of dissolution of bone apatite.

The variations of relative humidity in collections and in showrooms are responsible for the pursuit of the bones degradation (sulfatation of the residual sulfides ; fracturing by dilation / contraction). The relative humidity, conjugated to the temperature variations are the parameters to be controlled for a better preservation of these invaluable fossils. Techniques implementing some chemicals products proposed in the literature are applicable only to certain objects of limited size.

Keywords: Iguanodon, diagenesis, oxidation, pyrite, sulphate, fracturing, conservation.

Samenvatting

Dertig volledige en gedeeltelijke skeletten van iguanodons werden in 1878 ontdekt te Bernissart. Deze unieke collectie wordt bewaard bij het KBIN. De opgegraven botten zijn op verscheidene fysische en chemische manieren behandeld om hen te beschermen tegen afbraak. Indertijd werden deze botten mineralogisch niet in detail geanalyseerd noch om de diagenetische mechanismen die meespeelden te begrijpen, noch om de specifieke verweringsmechanismen te achterhalen. Dit werk is dan ook bedoeld om deze leemte op te vullen. Er is gebruik gemaakt van petrografische (PM, SEM), mineralogische (XRD, Raman spectroscopie) en chemische methoden (EDS, XRD, EPMA). Op deze manier werden 30 verschillende mineralen geïdentificeerd.

De diagenese van de beenderen van Bernissart is het resultaat van complexe fysische, chemische en biologische processen die de chemische en structurele eigenschappen wijzigden van de originele, deels organische substantie. Het omvat de afbraak van het organisch materiaal, de ontbinding en rekristallisatie van de apatiet matrix, de aanrijking in spore-elementen, de vorming van nieuwe minerale fasen in de holtes van de beenderen (permineralisatie) en fracturatie mechanismen. In een schema worden de vorming van de mineralen tijdens de drie opeenvolgende diagenetische fasen en de afbraakprocessen die naar aanleiding van de opgraving van botten in gang gezet zijn, op een relatieve tijdsschaal voorgesteld.

Tijdens de periode dat de beenderen begraven waren heeft er rekristallisatie plaats gevonden op verschillende manieren: zwak gekristalliseerd carbonaat-hydroxylapatiet (de minerale component van fris gebeente) werd vervangen door een beter gekristalliseerd carbonaat-fluorapatiet. Terwijl sommige mineralen doorgesijpeld zijn tot in de botten tijdens het opvullen van de holtes met klei (kwarts en phyllosilicaten), werden andere authigene mineralen afgezet in het bot tijdens de begravingsperiode (pyriet, bariet, celestiet, sfaleriet, hydroxiden en oxiden van ijzer, authigeen apatiet, calciumsulfaat en vivianiet). Pyriet is het meest voorkomende mineraal in de botten van de iguanodons. Het komt voor onder verschillende vormen (kristallen, framboïden, staafjes, fibroradiaire structuren, microkristallijnen korsten...). Er werden vier soorten pyriet bepaald op basis van de diagenetische fase waarin ze voorkomen en de oorsprong van het ijzer en zwavel waarmee zij zijn gevormd. Na pyriet is bariet de meest frequente voorkomende fase. Wanneer de twee mineralen samen voorkomen is pyriet altijd het eerste gevormd.

De verdeling van deze mineralen over de botten wordt eerder door de micro-omgeving bepaald dan door de structuur van het bot. Sinds hun ontdekking werden de beenderen van de iguanodons voor een goede conservatie op verscheidene manieren behandeld. Dit belette echter niet dat een deel van het aanwezige pyriet verweerde, wat tot de vorming van 16 verschillende secundaire mineralen heeft geleid. Gehydrateerd ijzersulfaat (szomolonokite en rozenite) zijn hierbij veruit de meest voorkomende mineralen: ze zijn aanwezig in bijna alle gesulfateerde monsters. Verwerking van de Wealdiaan klei die geïnfilteerd is of vastkleeft aan de botten wordt veroorzaakt door het zuur dat vrijkomt bij de oxidatie van pyriet, heeft tot de kristallisatie geleid van sulfaten zoals tschermigite, natrojarosite en halotrichite. Gips, anhydriet, de ijzer fosfaten en diadochite zijn het resultaat van de ontbinding van apatiet uit het bot.

Veranderingen in de relatieve vochtigheid in de collecties en de tentoonstellingszalen zijn verantwoordelijk voor de voortdurende verslechtering van de staat waarin de botten verkeren (sulfatering van de resterende sulfiden en het in stukken breken door de uitzetting / krimp). De relatieve vochtigheid in combinatie met temperatuursveranderingen zijn de parameters die moeten worden gecontroleerd om de instandhouding van deze kostbare fossielen te verbeteren. De toepassing van technieken met hars en andere chemicaliën kan slechts gebruikt worden op voorwerpen van beperkte omvang.

Trefwoorden: Iguanodon, diagenese, oxidatie, pyriet, sulfaat, fracturatie, conservatie.

Table des matières

Remerciements	
----------------------------	--

Résumé	
---------------------	--

Abstract	
-----------------------	--

Sammenvating	
---------------------------	--

Table des matières.....	
--------------------------------	--

Chapitre 1 : Introduction.....	1
---------------------------------------	----------

Chapitre 2 : Le matériel.....	4
--------------------------------------	----------

1. Les ossements fossiles d' <i>Iguanodon</i> découverts en 1878	4
A. Le contexte historique de la découverte.....	5
B. Le contexte géologique	6
C. Le contexte muséologique	9
D. Les prélèvements	11
2. Le fragment osseux provenant du forage carotté BER3 de 2002-2003 à Bernissart	12

Chapitre 3. La méthodologie 14

1. La loupe binoculaire (IRSNB)	14
2. La microscope optique en lumière transmise (IRSNB).....	14
3. Les appareils de prise de vues (IRSNB).....	14
4. La diffraction des rayons X (Laboratoire de Minéralogie, ULg).....	15
5. Le microscope électronique à balayage avec spectroscope à dispersion d'énergie (IRSNB et le CAT μ , ULg)	16
6. La fluorescence X (Département de Géologie, ULg)	17
7. La microsonde électronique (Faculté Polytechnique de Mons).....	17
8. Le dosage du carbone et du soufre par méthode infrarouge (Société TERVAL)	18
9. Dosage du fer par absorption atomique (Laboratoire d'analyse en phase liquide, ULg)	19
10. La spectroscopie infrarouge (Laboratoire de Minéralogie, ULg)	20
11. La spectroscopie Raman (IRSNB)	20
12. La méthode d'extraction du collagène (IRSNB).....	21
13. La tomographie (Hôpital Gasthuisberg, Leuven)	21

Chapitre 4. Composition et structure de l'os moderne 22

1. Biomatériaux.....	22
2. La phase inorganique.....	23
A. La structure de l'hydroxylapatite.....	23
B. La composition chimique de l'apatite osseuse	24
C. La morphologie et la taille des cristaux d'apatite osseuse	26
D. Les principales différences entre les apatites d'origine biogène ou géologique	27
3. La phase organique.....	28
4. Les lamelles osseuses, unités structurales de l'os	29
5. La morphologie des ossements	30

Chapitre 5. Observations et résultats analytiques 31

1. Identification des phases minérales.....	31
A. Les ossements d' <i>Iguanodon</i> découverts en 1878 à Bernissart	31
1. La phase inorganique de la matrice osseuse	31
2. Les minéraux diagénétiques.....	33
La pyrite	35
La barytine et la célestine	41
La sphalérite	42
Un phosphate de calcium authigénique.....	43
L'argile wealdienne.....	44
3. Les minéraux secondaires issus de l'oxydation de la pyrite	45
La szomolnokite, la rozénite et la mélantérite.....	46
La roemerite et la coquimbite	47
La tschermigite et la lonecreekite	48
La natrojarosite et la jarosite	48
La métavoltine	49
La (méta)sidéronatrite	49
L'halotrichite	50
Le soufre natif.....	50
Le gypse et l'anhydrite.....	50
Les phosphates de fer.....	52
Un sulfo-phosphate de fer	53
Les (hydro)oxydes de fer.....	53
B. L'échantillon osseux du forage carotté BER3	54
1. La phase inorganique de la matrice osseuse	55
2. Les minéraux diagénétiques.....	55
La pyrite	55
La célestine	56
L'argile wealdienne	56
3. Les minéraux secondaires issus de l'oxydation de la pyrite	57
La rozénite	57
Les « jarosites » (jarosite et natrojarosite).....	57

Le gypse et/ou l'anhydrite	58
La diadochite et la delvauxite	58
Un phosphate de fer	59
Le soufre natif.....	59
2. La recristallisation de la matrice osseuse des iguanodons de Bernissart	60
A. Détermination de la composition chimique de l'apatite	60
1. Les analyses chimiques.....	62
Le calcium et le phosphore, détermination du rapport Ca/P	65
Le carbone	67
Le fluor et le chlore	69
Le sodium et le magnésium.....	69
Le strontium.....	70
Le fer	70
L'yttrium et le cérium	72
Le silicium et l'aluminium	72
Le soufre.....	73
Le baryum.....	73
Le manganèse	74
Le titane	74
Le zinc	75
2. La spectroscopie infrarouge	75
Le groupement phosphate	76
Le groupement carbonate	76
Le groupement hydroxyle et l'anion fluor	79
La molécule d'eau.....	79
La matière organique et le collagène	80
3. Evaluation de la cristallinité et de la taille des cristallites de l'apatite osseuse dans les ossements de Bernissart.....	81
A. La cristallinité de l'apatite osseuse	81
B. La détermination de la taille des cristallites d'apatite osseuse	84
4. La description de la microstructure des ossements fossiles d' <i>Iguanodon</i>	86
A. La description histologique des ossements	86
B. Le collagène	87

C. La fracturation et la déformation de la structure osseuse	88
--	----

Chapitre 6. La discussion..... 90

1. L'évolution diagénétique des ossements d' <i>Iguanodon</i>	90
A. Les mécanismes de fracturation.....	91
1. Les micro-fractures radiales.....	92
2. Les fractures polygonales	92
B. L'infiltration des ossements par l'argile wealdienne	93
C. La diagenèse précoce	94
1. L'étape très précoce contrôlée par une intense activité bactérienne	94
a. La dégradation de la matière organique et la dissolution de l'hydroxylapatite carbonatée.....	94
b. La formation des (hydro)oxydes de fer et de la pyrite endogène	97
2. L'étape contrôlée par le milieu d'enfouissement	98
a. La recristallisation de l'apatite matricielle	98
La nature de la phase organique.....	99
La cristallinité de l'apatite matricielle et la taille des cristallites.....	100
La microstructure osseuse	102
b. Les substitutions diagénétiques dans la structure de l'apatite osseuse.....	103
c. La formation des minéraux authigéniques dans les ossements d' <i>Iguanodon</i>	111
1. La pyrite.....	112
a. La pyrite endo-exogène	115
b. La pyrite exogène	117
2. La barytine et la célestine	119
3. La sphalérite et la vivianite	121
4. L'apatite authigénique	121
B. La diagenèse tardive.....	122

1. La précipitation des phases diagénétiques tardives	122
C. La phase minérale non localisable dans le temps	123
Le sulfate de calcium	123
2. L'oxydation de la pyrite dans les ossements d' <i>Iguanodon</i>	124
A. Les mécanismes généraux d'oxydation de la pyrite	126
B. La formation des minéraux secondaires dans les ossements d' <i>Iguanodon</i>	127
1. La formation des sulfates de fer "purs"	127
2. La formation des sulfates "mixtes" suite à la dégradation de l'argile encaissante.....	130
3. La formation des minéraux secondaires issus de la dissolution de l'apatite matricielle	132
4. La formation des (hydro)oxydes de fer	133
3. Les facteurs de dégradation des ossements d' <i>Iguanodon</i> et les techniques de conservation	134
A. Les facteurs géologiques	134
B. Les facteurs liés aux premiers traitements des ossements.....	135
C. Les facteurs liés à la conservation des ossements d' <i>Iguanodon</i> à l'IRSNB	136
D. Les traitements.....	137

Chapitre 7. Les conclusions générales 139

1. Les séquences diagénétiques	140
2. Les processus de dégradation des ossements.....	143

Chapitre 8. Les perspectives 145

Références bibliographiques..... 146

Figures, tableaux et annexes (volume séparé)
